

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

REC'D PCT/JP 07 OCT 2004

OHTANI, Tamotsu
Bridgestone Toranomon BLDG. 6F.
25-2, Toranomon 3-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0001
Japan

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 10 July 2003 (10.07.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference FI-1703	
International application No. PCT/JP03/04631	International filing date (day/month/year) 11 April 2003 (11.04.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 12 April 2002 (12.04.02)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
12 April 2002 (12.04.02)	2002-110327	JP	06 June 2003 (06.06.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Authorized officer

Farid ABBOU

Telephone No. (41-22) 338 8169

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

Rec'd PCT/PTO 07 OCT 2004

OHTANI, Tamotsu
Bridgestone Toranomon BLDG. 6F.
25-2, Toranomon 3-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0001
JAPON

Date of mailing(day/month/year) 23 October 2003 (23.10.03)		
Applicant's or agent's file reference FI-1703		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP03/04631	International filing date(day/month/year) 11 April 2003 (11.04.03)	
		Priority date(day/month/year) 12 April 2002 (12.04.02)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

JP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 23 October 2003 (23.10.03) under No. 03/087172

4. **TIME LIMITS** for filing a demand for international preliminary examination and for entry into the national phase

The applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph**, be **30 MONTHS** from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of **19 months** from the priority date, but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see *PCT Gazette* No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the *PCT Newsletter*, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

For filing a demand for international preliminary examination, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Chapter IX. Only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

It is the applicant's sole responsibility to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Judith Zahra
Facsimile No.(41-22) 740.14.35	Telephone No.(41-22) 338.91.11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/46, C08F255/02, C09J123/26, C09J151/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/00-8/50, C08F255/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-168206 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 22 July, 1991 (22.07.91), Claims; page 2, upper left column, to lower left column (Family: none)	1-14
A	JP 10-1513 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 59-217709 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 07 December, 1984 (07.12.84), Claims (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 July, 2003 (14.07.03)Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/087172 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 8/46, JP/JP; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP). 油谷 亮 (ABURATANI, Ryo) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP). 巽 富美男 (TATSUMI, Tomio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP). 藤村 剛経 (FUJIMURA, Takenori) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04631
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 11 日 (11.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-110327 2002 年 4 月 12 日 (12.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横綱一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金丸 正実 (KANAMARU, Masami) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP). 南 裕 (MINAMI, Yutaka)
- (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF MODIFIED PROPYLENE POLYMERS AND MODIFIED PROPYLENE POLYMERS PRODUCED BY THE PROCESS

(54) 発明の名称: 改質プロピレン系重合体の製造方法及びその方法で得られた改質プロピレン系重合体

(57) Abstract: A process for producing modified propylene polymers by subjecting a polypropylene homopolymer satisfying the requirements (a) to (e): (a) mmmm = 20 to 60 mole%, (b) $[rrrr/(1-mmmm)] \leq 0.1$, (c) rrrm > 2.5 mole%, (d) $mm \times rr/(mr)^2 \leq 2.0$, and (e) the fraction (W25) eluted at a temperature up to 25 °C by temperature programmed chromatography is 20 to 100 wt% or a propylene copolymer satisfying the requirement (h): (h) the stereoregularity index (P) as determined by ^{13}C -NMR spectroscopy is 55 to 90 mole% to modification with a radical initiator and an organic acid; modified propylene polymers obtained by the process; and adhesive compositions containing the modified propylene polymers. The modified propylene polymers can impart high adhesiveness, high strength, and softness to polyolefins and so on and give sealants having high adhesiveness or polyolefins improved in the compatibility with inorganic fillers or the like, and are useful particularly as resins for hot-melt adhesives.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/087172 A1



(57) 要約:

本発明は、(a) $m m m m = 20 \sim 60$ モル%、(b) $[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$ 、(c) $r m r m > 2.5$ モル%、(d) $m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$ 、及び (e) 昇温クロマトグラフィーにおける 25°C 以下で溶出する成分量 (W25) が $20 \sim 100$ 重量%であるプロピレン単独重合体、又は (h) ^{13}C -NMR測定による立体規則性指標 (P) が $55 \sim 90$ モル%であるプロピレン系共重合体を、ラジカル開始剤と有機酸により改質処理した改質プロピレン系重合体の製造方法、該製造方法で得られた改質プロピレン系重合体及び該改質プロピレン系重合体を含む接着剤組成物に関するものである。

本発明の改質プロピレン系重合体は、ポリオレフィン等に高接着性、高強度、軟質性等を付与することができ、高接着性を有するシーラントや、無機フィラー等との相溶特性を向上させたポリオレフィンを与え、特に、ホットメルト接着剤用樹脂として有用である。

明 細 書

改質プロピレン系重合体の製造方法及びその方法で得られた改質プロピレン系重合体

技術分野

本発明は、改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体（以下、両者を総称して「改質プロピレン系重合体」ということがある。）の製造方法、その方法で得られた改質プロピレン系重合体及び該改質プロピレン系重合体よりなる接着剤組成物に関する。

更に詳しくは、本発明は、高接着性を有するシーラントとして、あるいはポリオレフィンの改質剤、例えば、無機フィラー等との相溶特性を向上させたポリオレフィンを得るための改質剤として、或いはポリオレフィンの表面処理剤等として有用な改質プロピレン系重合体を効率よく製造する方法、この方法により得られた改質プロピレン系重合体及び該プロピレン系重合体よりなる接着剤組成物に関するものである。

背景技術

従来、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンを、不飽和カルボン酸あるいはその酸無水物等によってグラフト変性したオレフィン系重合体は、各種樹脂の改質剤や接着性付与剤等としての用途に利用されている。

ところで、メタロセン系触媒を用いて得られる低規則性ポリプロピレンは、マグネシウム－チタン系触媒により得られるポリプロピレンにブレンドすることにより、ポリプロピレンの弾性率を制御したり、多層フィルムにおけるヒートシール層等としての用途が期待されているが、さらなる高

強度、高接着性が求められている。

本発明は、このような状況下で、ポリオレフィン等に高接着性、高強度、軟質性等を付与することができ、高接着性を有するシーラントや、無機フィラー等との相溶特性の向上したポリオレフィンを与える等の用途に有用な改質剤を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、前記の優れた機能を有する改質剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の性状を有するプロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体（以下、両者を総称して「プロピレン系重合体」ということがある。）を、ラジカル開始剤と有機酸とで改質処理することにより、その目的を達成し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

即ち、本発明は、以下のような改質プロピレン系重合体の製造方法、及びこれらの製造方法によって得られる改質プロピレン系重合体を提供するものである。

1. (a) $m m m m = 20 \sim 60$ モル%、(b) $[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$ 、(c) $r m r m > 2.5$ モル%、(d) $m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$ 、及び (e) 昇温クロマトグラフィーにおける 25°C 以下で溶出する成分量 (W25) が $20 \sim 100$ 重量%であるプロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と有機酸により改質処理することを特徴とする改質プロピレン単独重合体の製造方法。

2. プロピレン単独重合体が、更に、(f) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 5 以下、及び/又は (g) テトラリン溶媒中 135°C にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 デシリットル/g 以上の条件を満たす上記 1 記載の改質プロ

ピレン単独重合体の製造方法。

3. (h) ^{13}C -NMR測定による立体規則性指標 (P) が 55～90 モル%であるプロピレン系共重合体を、ラジカル開始剤と有機酸により改質処理することを特徴とする改質プロピレン系共重合体の製造方法。

4. プロピレン系共重合体が、更に、(i) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 5 以下、及び/又は (j) テトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 デシリットル/g 以上の条件を満たす上記 3 記載の改質プロピレン系共重合体の製造方法。

5. 改質処理を有機溶媒中で行う上記 1 又は 3 に記載の改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

6. 改質処理を熔融状態で行う上記 1 又は 3 に記載の改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

7. ラジカル開始剤として過酸化物を、有機酸として無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸アルキルエステルのいずれかを用いる上記 1 又は 3 に記載の改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

8. スチレン系化合物の共存下に改質処理する上記 1 又は 3 に記載の改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

9. 上記 1 に記載の製造方法で得られたことを特徴とする改質プロピレン単独重合体。

10. 上記 3 に記載の製造方法で得られたことを特徴とする改質プロピレン系共重合体。

11. 上記 9 に記載の改質プロピレン単独重合体を含有する接着剤組成物。

12. 改質プロピレン単独重合体 20～99 重量%と粘着性付与樹脂 80～1 重量%からなる上記 11 に記載のホットメルト接着剤組成物。

13. 上記10に記載の改質プロピレン系共重合体を含有する接着剤組成物。

14. 改質プロピレン系共重合体20～99重量%と粘着性付与樹脂80～1重量%からなる上記13に記載のホットメルト接着剤組成物。
を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の改質プロピレン単独重合体、改質プロピレン系共重合体の製造方法においては、改質処理する原料の重合体として、プロピレン単独重合体、プロピレン系共重合体がそれぞれ用いられる。

本発明で用いられるプロピレン単独重合体は、以下の(a)～(e)に示す性状を有するものである。

(a) メソペンタッド分率(mmmm)が20～60モル%であり、

(b) ラセミペンタッド分率(rrrr)と(1-mmmm)が次の関係を満たし、

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

(c) ペンタッド分率(rmr)が2.5モル%を超える値であり、

(d) メソトリアッド分率(mm)、ラセミトリアッド分率(rr)及びトリアッド分率(mr)が次の関係式を満たし、かつ

$$mm \times rr / (mr)^2 \leq 2.0$$

(e) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100重量%である。

本発明に使用するプロピレン単独重合体が、上記の関係を満たすと、得られるフィルムやシートのべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。

即ち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

また、上記の（c）の条件を満足するものは、重合体のランダム性が増加し透明性が更に向上する。

更に、上記の（d）の関係式は重合体のランダム性の指標を表し、1に近いほどランダム性が高くなり、透明で、柔軟性と弾性回復率のバランスに優れる。

上記の（d）の条件を満足するものが好ましく、より好ましくは1.8～0.5、更に好ましくは1.5～0.5の範囲である。

上記のメソペンタッド分率（mmmm）、ラセミペンタッド分率（rrrr）及びラセミメソラセミメソ分率（rmmr）は、エイ・ザンベリ（A. Zambelli）等により「Macromolecules, 6, 925（1973）」で提案された方法に準拠し、 ^{13}C -NMRスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率、ラセミ分率、及びラセミメソラセミメソ分率である。

メソペンタッド分率（mmmm）が大きくなると、立体規則性が高くなることを意味する。

本発明に使用するプロピレン単独重合体のメソペンタッド分率（mmmm）が20モル%未満では、べたつきの原因となる。

60モル%を超えると弾性率が高くなり好ましくないことがある。

また、 $[rrrr / (1 - mmmm)]$ の値は、上記のペンタッド単位の分率から求められ、プロピレン単独重合体の規則性分布の均一さをあらわす指標である。

この値が大きくなると規則性分布が広がり、既存触媒系を用いて製造される従来のポリプロピレンのように高規則性ポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンの混合物となり、べたつきが増し、透明性が低下することを意味する。

本発明に使用するプロピレン単独重合体の $[r r r r / (1 - m m m m)]$ が 0.1 を超えるとべたつきの原因となることがある。

更に、ラセミメソラセミメソ分率 ($r m r m$) が 2.5 モル%以下では透明性が低下する。

また、(d) の関係式、即ち、 $[m m \times r r / (m r)^2]$ の値が 2 以上では透明性が低下し、柔軟性と弾性回復率のバランスが悪くなる。

尚、 ^{13}C -NMR スペクトルの測定は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案されたピークの帰属に従い、下記の装置及び条件にて行う。

装置：日本電子（株）製 JNM-EX400 型 ^{13}C -NMR 装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220 mg / ミリリットル

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの 90 : 10 (容量比) 混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4 秒

積算：10000 回

<計算式>

$$M = (m / S) \times 100$$

$$R = (r / S) \times 100$$

$$S = P_{\beta\beta} + P_{\alpha\beta} + P_{\alpha\gamma}$$

S : 全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

$P_{\beta\beta}$: 19.8 ~ 22.5 ppm

$P_{\alpha\beta}$: 18.0 ~ 17.5 ppm

$P_{\alpha\gamma}$: 17.5 ~ 17.1 ppm

γ : ラセミペンタッド連鎖 : 20.7 ~ 20.3 ppm

m : メソペンタッド連鎖 : 21.7 ~ 22.5 ppm

本発明で使用するプロピレン単独重合体は、昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出するプロピレン系重合体の成分量(W25)が20~100重量%である。

好ましくは、30~100重量%、特に好ましくは、50~100重量%である。

W25は、プロピレン単独重合体が軟質であるか否かを表す指標である。

この値が小さくなると弾性率の高い成分が多くなったり、及び/又は立体規則性分布の不均一さが広がっていることを意味する。

本発明においては、W25が20%未満では、柔軟性がなくなり好ましくない場合がある。

尚、W25とは、以下のような操作法、装置構成及び測定条件の昇温クロマトグラフィーにより測定して求めた溶出曲線におけるTREFのカラム温度25℃において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量(重量%)である。

(1) 操作法

試料溶液を温度135℃に調節したTREFカラムに導入し、次いで降温速度5℃/時間にて徐々に0℃まで降温し、30分間ホールドし、試料を充填剤表面に結晶化させる。

その後、昇温速度40℃/時間にてカラムを135℃まで昇温し、溶出

曲線を得る。

(2) 装置構成

TRE F カラム : GLサイエンス社製 シリカゲルカラム
(4.6 ϕ \times 150 mm)
フローセル : GLサイエンス社製 光路長 1 mm KBr セル
送液ポンプ : センシュウ科学社製 SSC-3100 ポンプ
バルブオープン : GLサイエンス社製 MODEL 554 オープン
(高温型)

TRE F オープン : GLサイエンス社製
二系列温調器 : 理学工業社製 REX-C100 温調器
検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器
FOXBORO社製 MIRAN 1A C V F
10方バルブ : バルコ社製 電動バルブ
ループ : バルコ社製 500 マイクロリットルループ

(3) 測定条件

溶媒 : o-ジクロロベンゼン
試料濃度 : 7.5 g/リットル
注入量 : 500 マイクロリットル
ポンプ流量 : 2.0 ミリリットル/分
検出波数 : 3.41 μ m
カラム充填剤 : クロモソルブ P (30~60 メッシュ)
カラム温度分布 : $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内

また、本発明においては、前記のプロピレン単独重合体が、前記の要件について下記の条件を満たすものが好ましい。

- (a') メソペンタッド分率 (mmmm) が 30~50% であり、
(b') ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1-mmmm) が下記

の関係を満たし、

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.08$$

(c') ラセミメソラセミメソ分率 (r m r m) が 2.7 モル%を超える値であり、

(d') メソトリアッド分率 (m m)、ラセミトリアッド分率 (r r) 及びメソラセミ分率 (m r) が次の関係式を満たし、かつ

$$m m \times r r / (m r)^2 \leq 1.8$$

(e') 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 30～100 重量%である。

更には、本発明においては、前記のプロピレン単独重合体が、前記の要件について下記の条件を満たすものが特に好ましい。

(a'') メソペンタッド分率 (m m m m) が 30～50%であり、

(b'') ラセミペンタッド分率 (r r r r) と (1 - m m m m) が下記の関係を満たし、

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.06$$

(c'') ラセミメソラセミメソ分率 (r m r m) が 2.8 モル%を超える値であり、

(d'') メソトリアッド分率 (m m)、ラセミトリアッド分率 (r r) 及びメソラセミ分率 (m r) が次の関係式を満たし、かつ

$$m m \times r r / (m r)^2 \leq 1.6$$

(e'') 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 50～100 重量%である。

本発明に使用するプロピレン単独重合体は、上記の要件の他にゲルパーミエーション (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 5 以下、及び/又はテトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 デシリットル/g 以上が好ましく、 M_w/M_n が 4 以下が更に好

ましく、 M_w/M_n が3.5以下が特に好ましい。

分子量分布(M_w/M_n)が5を超えると、フィルムやシートにべたつきが発生することがある。

尚、上記の分子量分布 M_w/M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により、下記の装置及び条件で測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した値である。

<GPC測定装置>

カラム : TOSO GMHHR-H(S)HT

検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS15

OC

測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度 : 145℃

流速 : 1.0ミリリットル/分

試料濃度 : 2.2mg/ミリリットル

注入量 : 160マイクロリットル

検量線 : Universal Calibration

解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

ところで、一般にプロピレンの重合時においては、プロピレンモノマーのメチレン側の炭素原子が触媒の活性点と結合し、順次同じようにプロピレンモノマーが配位して重合してゆく、いわゆる1, 2挿入の重合が通常行われるが、まれに2, 1挿入又は1, 3挿入すること(異常挿入とも言う)がある。

本発明に使用するプロピレン単独重合体は、この2, 1挿入又は1, 3挿入が少ないと好ましい。

また、これらの挿入の割合が、下記の関係式(1)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 5.0 (\%)$$

... (1)

[式中、 $(m-2, 1)$ は ^{13}C -NMRで測定したメソー2, 1挿入含有率(%)、 $(r-2, 1)$ は ^{13}C -NMRで測定したラセミー2, 1挿入含有率(%)、 $(1, 3)$ は ^{13}C -NMRで測定した1, 3挿入含有率(%)を示す。]を満足するものが好ましく、更に関係式(2)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 1.0 (\%)$$

... (2)

を満足するものがより好ましい。

特に、関係式(3)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 0.1 (\%)$$

... (3)

を満足するものが最も好ましい。

この関係式(1)を満足しないと、予想以上に結晶性が低下し、べたつきの原因となる場合がある。

尚、 $(m-2, 1)$ 、 $(r-2, 1)$ 及び $(1, 3)$ は、Grass iらの報告[Macromolecules, 21, p. 617 (1988)]及びBusicoらの報告[Macromolecules, 27, p. 7538 (1994)]に基づいて ^{13}C -NMRスペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から求めた各挿入含有率である。

即ち、 $(m-2, 1)$ は、全メチル炭素領域における積分強度に対する17.2 ppm付近に現れる $\text{P}\alpha$, γ threo に帰属するピークの積分強度の比から算出されるメソー2, 1挿入含有率(%)である。

$(r-2, 1)$ は、全メチル炭素領域における積分強度に対する15.0 ppm付近に現れる $\text{P}\alpha$, γ threo に帰属するピークの積分強度の比から算出されるラセミー2, 1挿入含有率(%)である。

(1, 3) は、全メチン炭素領域における積分強度に対する 31.0 ppm 付近に現れる $T\beta$, $\gamma+$ に帰属するピークの積分強度の比から算出される 1, 3 挿入含有率 (%) である。

更に、本発明に使用するプロピレン単独重合体は、 ^{13}C -NMR スペクトルの測定において、2, 1 挿入に由来する分子鎖末端 (n-ブチル基) 帰属するピークが実質的に観測されないものがより好ましい。

この 2, 1 挿入に由来する分子鎖末端に関しては、Junglingらの報告 [J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., 33, P1305 (1995)] に基づいて ^{13}C -NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出する。

尚、アイソタクチックポリプロピレンでは、18.9 ppm 付近に現れるピークが n-ブチル基の末端メチル基炭素に帰属される。

また、異常挿入又は分子鎖末端測定に関する ^{13}C -NMR の測定は、前記の装置及び条件で行えばよい。

また、本発明に使用するプロピレン単独重合体は、上記の要件に加えて更に、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が 5 重量%以上であることが好ましい。

尚、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定は、ソックスレー抽出器を用い、以下の条件で測定する。

抽出試料 : 1 ~ 2 g

試料形状 : パウダー状

(ペレット化したものは粉碎し、パウダー化して用いる)

抽出溶媒 : ジエチルエーテル

抽出時間 : 10 時間

抽出回数 : 180 回以上

抽出量の算出方法：以下の式により算出する。

$$\left[\text{ジエチルエーテルへの抽出量 (g)} / \text{仕込みパウダー重量 (g)} \right] \times 100$$

また、本発明に使用するプロピレン単独重合体は、上記に加えて更に、引張弾性率が 100 MPa 以下であることが好ましく、より好ましくは 70 MPa 以下である。

本発明で用いられるプロピレン系共重合体は、以下の (h) に示す性状を有するものである。

(h) ^{13}C -NMR 測定による立体規則性指標 (P) が 55 ~ 90 モル % である

本発明におけるプロピレン系共重合体が、上記の関係を満たすと、得られるフィルムやシートのべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。

即ち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという特徴がある。

本発明における立体規則性指標 (P) は、前記の日本電子社製の JNM-EX400 型 ^{13}C -NMR 装置を用い、 ^{13}C -NMR スペクトルを前記の条件と同様に測定し、プロピレン連鎖のメソトライアド (mm) 分率を測定して求めた値である。

この値が大きいほど、立体規則性が高いことを意味する。

本発明におけるプロピレン系共重合体としては、立体規則性指標 (P) が 65 ~ 80 モル % であると更に好ましい。

立体規則性指標 (P) が 55 モル % 未満では、弾性率が低下しすぎるため成形性が不良となることがある。

また、90モル%を超えると硬質となり軟質でなくなることがある。

また、W25が30～100重量%であると更に好ましく、50～100重量%であると特に好ましい。

W25が20%未満では、柔軟性がなくなることがある。

尚、W25の意味及び測定方法は、前記と同じである。

更に、本発明におけるプロピレン系共重合体としては、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 ΔH が20 J/g以下であると柔軟性が優れ好ましい。

ΔH は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。

更に、融点(T_m)及び結晶化温度(T_c)があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に T_m については100℃以下であることが好ましい。

尚、 T_m 、 T_c 及び ΔH は、DSC測定により求める。

即ち、示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下230℃で3分間溶融した後、10℃/分で0℃まで降温する。

このときに得られる結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップが結晶化温度： T_c である。

更に、0℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られる融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップが融点： T_m であり、この場合の融解吸熱量が ΔH である。

本発明におけるプロピレン系共重合体は、上記の要件に加えて更に、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が5重量%以上であることが好ましい。

尚、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定方法は、前記のとおりである。

また、引張弾性率が100MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70MPa以下である。

本発明におけるプロピレン系共重合体としては、具体的にはプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンの共重合体が挙げられる。

炭素数4～20の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

更に、本発明におけるプロピレン系共重合体としては、ランダム共重合体であるものが好ましい。

また、プロピレンから得られる構造単位は90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上である。

また、プロピレン系共重合体としては、上記の要件の他に(i)ゲルパーミエーション(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が5以下、及び／又は(j)テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1デシリットル/g以上が好ましく、0.4デシリットル/g以上が更に好ましい。

M_w/M_n は4以下が更に好ましく、 M_w/M_n が3.5以下が特に好ましい。

分子量分布(M_w/M_n)が5を超えると、フィルムやシートにべたつきが発生することがある。

このような性状を有する本発明の原料として使用するプロピレン系重合体の製造方法については、後で詳述する。

本発明の改質プロピレン系重合体の製造方法においては、前記プロピレ

ン系重合体を、ラジカル開始剤と有機酸を用いて改質処理する。

この改質処理に用いられる有機酸としては、不飽和カルボン酸やその誘導体を用いることができる。

不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、ソルビン酸、メサコン酸、アングリカ酸等が挙げられる。

また、その誘導体としては、酸物水物、エステル、アミド、イミド、金属塩等があり、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、マレイン酸モノエチルエステル、アクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム等を挙げることができる。

これらの中で、特に無水マレイン酸、アクリル酸が好ましい。

また、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、ラジカル開始剤としては特に制限はなく、従来公知のラジカル開始剤、例えば各種有機過酸化化物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物等の中から、適宜選択して用いることができるが、これらの中で、有機過酸化化物が好適である。

この有機過酸化化物としては、例えば、ジベンゾイルパーオキシド、ジー3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ジ(2, 4-ジクロロベンゾイル)パーオキシド等のジアシルパーオキシド類、t-ブチルヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジヒドロパーオキシド等の

ヒドロパーオキシド類、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシネ-3、 α , α' ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン等のジアルキルパーオキシド類、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート類等が挙げられる。

これらの中では、ジアルキルパーオキシド類が好ましい。

また、これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの有機化酸化物の具体的な市販品としては、例えば、日本油脂株式会社製のパーヘキシネ 25 B、パーブチル D、パーブチル C、パーヘキサ 25 B、パークミル D、パーブチル P、パーブチル H、パーヘキシル H、パークミル H、パーオクタ H、パークミル P、パーメンタ H、パーブチル SM、パーメック N、ペロマー AC、パーヘキサ V、パーヘキサ 22、パーヘキサ CD、パーテトラ A、パーヘキサ C、パーヘキサ 3 M、パーヘキサ HC、パーヘキサ TMH、パーブチル IF、パーブチル Z、パーブチル A、パーヘキシル Z、パーヘキサ 25 Z、パーブチル E、パーブチル L、パーヘキサ 25 MT、パーブチル I、パーブチル 355、パーブチル MA、パーヘキシル I、パーブチル IB、パーブチル O、パーヘキシル O、パー

シクロO、パーヘキサ250、パーオクタO、パーブチルPV、パーヘキシルPV、パーブチルND、パーヘキシルND、パーシクロND、パーオクタND、パークミルND、ダイパーND、パーロイルSOP、パーロイルOPP、パーロイルMBP、パーロイルEEP、パーロイルIPP、パーロイルNPP、パーロイルTCP、パーロイルIB、パーロイルSA、パーロイルS、パーロイルO、パーロイルL、パーロイル355、ナイパーBW、ナイパーBMT、ナイパーCS等が挙げられる。

前記の有機酸及びラジカル開始剤の使用量としては特に制限はなく、目的とする改質プロピレン系重合体の所望物性に応じて適宜選定されるが、使用するプロピレン系重合体100重量部に対し、有機酸は通常0.1～50重量部、好ましくは0.1～30重量部の範囲で用いられ、一方ラジカル開始剤は通常0.01～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲で用いられる。

改質処理方法としては特に制限はないが、例えば、プロピレン系重合体と、前記の有機酸及びラジカル開始剤とを、ロールミル、バンバリーミキサー、押出機等を用いて、150～300℃、好ましくは140～250℃程度の温度で、0.01～0.5時間溶融混練して反応させる、又は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素系溶剤、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶剤や、液化 α -オレフィン等の適当な有機溶剤中において、あるいは無溶媒の条件で、-50～300℃、好ましくは40～180℃程度の温度で、0.1～2時間反応させることによってプロピレン系重合体を改質することができる。

また、本発明においては、この改質処理を、スチレン系化合物の存在下で行うことができる。

このスチレン系化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレ

ンを始め、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類；p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類；p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン類；更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

これらのスチレン系化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、その使用量は、プロピレン系重合体100重量部に対し、通常0.1～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の範囲である。

スチレン系化合物を使用することにより、より効率的に改質処理することができる。

本発明は又、このようにして改質処理されてなる改質プロピレン単体重合体及び改質プロピレン系共重合体をも提供する。

該改質プロピレン単体重合体及び改質プロピレン系共重合体は、ポリオレフィン等に高接着性、高強度、軟質性等を付与することができ、高接着性を有するシーラントとして、あるいは無機フィラー等との相溶特性を向上させたポリオレフィンを与える改質剤等として有用である。

酸変性量（有機酸による改質量）は、0.001～50重量%、好まし

くは0.01～40重量%、更に好ましくは0.05～30重量%である。

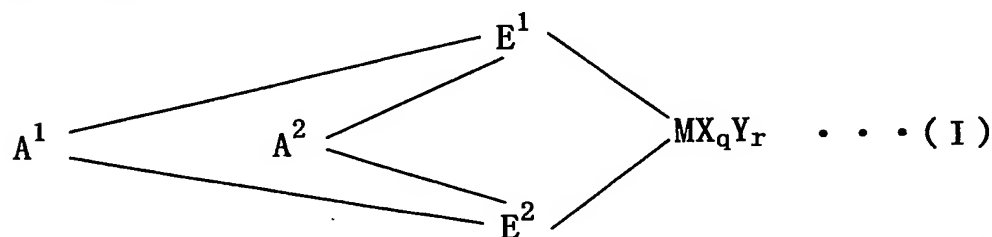
ここで、酸変性量が50重量%を超えると、プロピレン系重合体の性質が大幅に損なわれる可能性があり、0.001重量%未満の場合には、改質プロピレン系重合体に求められる接着強度やフィラー等の添加物の分散性、そして塗装性が不十分となる可能性がある。

本発明の方法において、改質処理される原料のプロピレン系重合体は、メタロセン系触媒を用いて、プロピレンを単独重合又は共重合させることにより製造することができる。

本発明においては、メタロセン系触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物を用いたものが好ましく、なかでも、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られるメタロセン系触媒を用いてプロピレンを単独重合又は共重合させる方法が更に好ましい。

具体的に例示すれば、

(A) 一般式 (I)



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよ

く、他のX、 E^1 、 E^2 又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{1-}$ 、 $-PR^{1-}$ 、 $-P(O)R^{1-}$ 、 $-BR^{1-}$ 又は $-AlR^{1-}$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、rは0～3の整数を示す。]

で表される遷移金属化合物、及び(B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを単独重合又は共重合させる方法が挙げられる。

上記一般式(I)において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属等が挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性等の点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

E^1 及び E^2 はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基($-N<$)、ホスフィン基($-P<$)、炭化水素基($>CR-$ 、 $>C<$)及び珪素含有基($>SiR-$ 、 $>Si<$) (但し、Rは水素又は炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基

である)の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。

また、 E^1 及び E^2 は互いに同一でも異なってもよい。

この E^1 及び E^2 としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

また、 X は σ 結合性の配位子を示し、 X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X 、 E^1 、 E^2 又は Y と架橋していてもよい。

該 X の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基等が挙げられる。

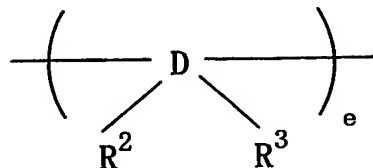
一方、 Y はルイス塩基を示し、 Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよく、他の Y や E^1 、 E^2 又は X と架橋していてもよい。

該 Y のルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類等を挙げることができる。

次に、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

このような架橋基のうち、少なくとも一つは炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。

このような架橋基としては、例えば、一般式



(Dは炭素、ケイ素又はスズ、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なってもよく、又、互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

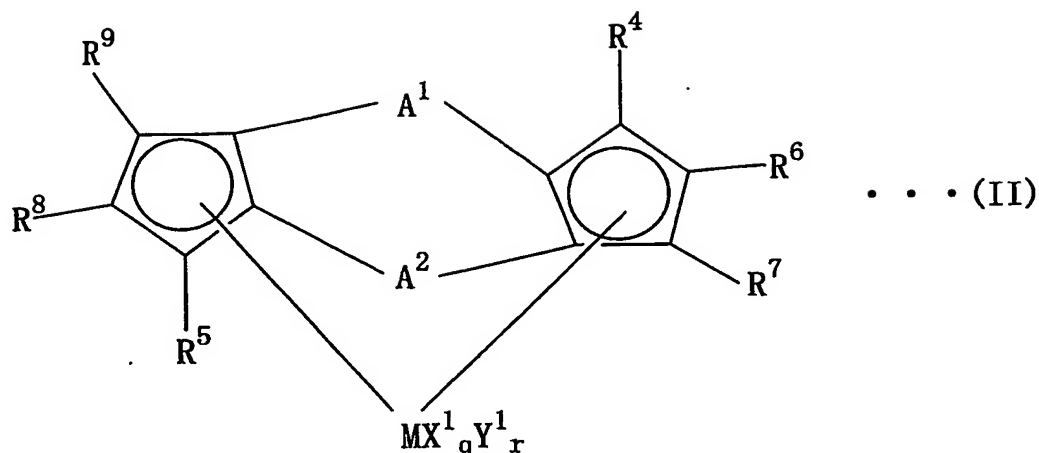
で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基($\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基等を挙げることができる。

これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。

qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。

この一般式(I)で表される遷移金属化合物において、 E^1 及び E^2 が置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である場合、 A^1 及び A^2 の架橋基の結合は、(1, 2')(2, 1')二重架橋型が好ましい。

このような一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(II)



で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (II) において、M、 A^1 、 A^2 、 q 及び r は上記と同じである。

X^1 は σ 結合性の配位子を示し、 X^1 が複数ある場合、複数の X^1 は同じでも異なってもよく、他の X^1 又は Y^1 と架橋していてもよい。

この X^1 の具体例としては、一般式 (I) の X の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。

Y^1 はルイス塩基を示し、 Y^1 が複数ある場合、複数の Y^1 は同じでも異なってもよく、他の Y^1 又は X^1 と架橋していてもよい。

この Y^1 の具体例としては、一般式 (I) の Y の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。

$R^4 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。

また、 $R^4 \sim R^9$ は互いに同一でも異なってもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

この二重架橋型スシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が (1, 2') (2, 1') 二重架橋型が好ましい。

一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2,

1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - n - プチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4, 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4 - イソプロプルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (5, 6 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4, 7 - ジ - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - メチル - 4 - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (5, 6 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - i - プロピルインデニル) ジルコニウム

ジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

(1, 2' - ジフェニルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - エチレン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (3' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - エチレン) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエ

ニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'

ーメチルー5'ーフェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'ージメチルシリレン) (2, 1'ーイソプロピリデン) (3ーメチルー5ーエチルシクロペンタジエニル) (3'ーメチルー5'ーエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'ージメチルシリレン) (2, 1'ーイソプロピリデン) (3ーメチルー5ーiープロピルシクロペンタジエニル) (3'ーメチルー5'ーiープロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'ージメチルシリレン) (2, 1'ーイソプロピリデン) (3ーメチルー5ーnーブチルシクロペンタジエニル) (3'ーメチルー5'ーnーブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'ージメチルシリレン) (2, 1'ーイソプロピリデン) (3ーメチルー5ーフェニルシクロペンタジエニル) (3'ーメチルー5'ーフェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'ージメチルシリレン) (2, 1'ーエチレン) (3ーメチルー5ーエチルシクロペンタジエニル) (3'ーメチルー5'ーエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'ージメチルシリレン) (2, 1'ーエチレン) (3ーメチルー5ーiープロピルシクロペンタジエニル) (3'ーメチルー5'ーiープロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'ージメチルシリレン) (2, 1'ーエチレン) (3ーメチルー5ーnーブチルシクロペンタジエニル) (3'ーメチルー5'ーnーブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'ージメチルシリレン) (2, 1'ーエチレン) (3ーメチルー5ーフェニルシクロペンタジエニル) (3'ーメチルー5'ーフェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'ージメチルシリレン) (2, 1'ーエチレン) (3ーメチルー5ーエチルシクロペンタジエニル) (3'ーメチルー5'ーエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'ージメチルシ

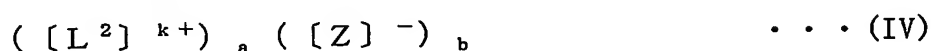
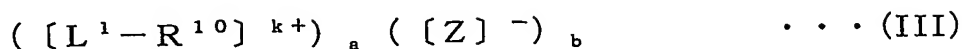
リレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。

もちろんこれらに限定されるものではない。

また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

次に、(B) 成分のうちの (B-1) 成分としては、上記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、

いずれのものでも使用できるが、次の一般式 (III), (IV)



(但し、 L^2 は M^2 、 $R^{11}R^{12}M^3$ 、 R^{13}_3C 又は $R^{14}M^3$ である。)

〔(III), (IV)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン
 $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、即ち、 $[M^1G^1G^2 \cdots G^f]^-$ (ここで、 M^1 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 f は〔中心金属 M^1 の原子価〕+1〕の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数 (pK_a) が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^{10} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{13} は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{14} はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 k は $[L^1 - R^{10}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～3

の整数、 a は 1 以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。 M^2 は、周期律表第 1 ～ 3、11 ～ 13、17 族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第 7 ～ 12 族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 p -ブローモ N 、 N -ジメチルアニリン、 p -ニトロ N 、 N -ジメチルアニリン等のアミン類；トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等のホスフィン類；テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、安息香酸エチル等のエステル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。

R^{10} の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基等を挙げることができ、 R^{11} 、 R^{12} の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。

R^{13} の具体例としては、フェニル基、 p -トリル基、 p -メトキシフェニル基等を挙げることができ、 R^{14} の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリル等を挙げることができる。

また、 M^2 の具体例としては、 Li 、 Na 、 K 、 Ag 、 Cu 、 Br 、 I 、 I_3 等を挙げることができ、 M^3 の具体例としては、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn 等を挙げることができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、即ち、 $[M^1G^1G^2 \cdots G^f]$ において、 M^1 の具体例としては B 、 Al 、 Si 、 P 、 As 、 Sb 等、好ましくは B 及び Al

が挙げられる。

また、 G^1 、 $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基、フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -オクチル基、 n -エイコシル基、フェニル基、 p -トリル基、ベンジル基、4- t -ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として p -フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基等、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素等が挙げられる。

また、非配位性のアニオン、即ち、 pK_a が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン($CF_3SO_3^-$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン(ClO_4^-)、トリフルオロ酢酸アニオン($CF_3CO_2^-$)、ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF_6^-)、フルオロスルホン酸アニオン(FSO_3^-)、クロロスルホン酸アニオン($ClSO_3^-$)、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン(FSO_3/SbF_5^-)、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素(FSO_3/AsF_5^-)、トリフルオロメタンスルホ

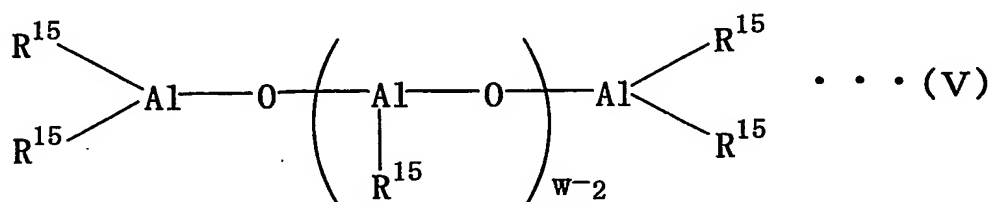
ン酸／5－フッ化アンチモン ($\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{SbF}_5$)⁻等を挙げる事ができる。

このような前記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、即ち、(B-1) 成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル (トリ-n-ブチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル (トリ-n-ブチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル (メチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル (2-シアノピリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジル (トリ-n-ブチル) アンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニル (メチル) アンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルピリジニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジルピリジニウム、テト

ラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（２－シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（２－シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（４－シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス〔ビス（３，５－ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（１，１’－ジメチルフェロセニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ燐酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げることができる。

この（Ｂ－１）成分である、該（Ａ）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

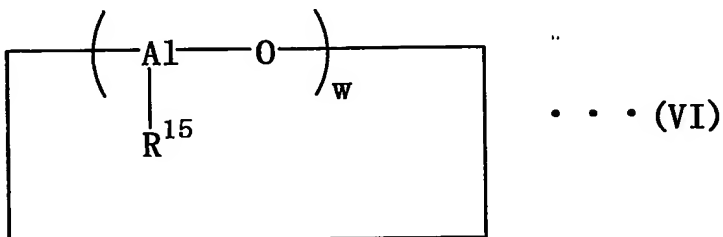
一方、（Ｂ－２）成分のアルミノキサンとしては、一般式（Ｖ）



(式中、 R^{15} は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。)

尚、各 R^{15} は同じでも異なってもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (VI)



(式中、 R^{15} 及び w は前記一般式 (V) におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。

例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、更に水を反応させる方法等がある。

尚、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(A) 触媒成分と (B) 触媒成分との使用割合は、(B) 触媒成分として

(B-1) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10 : 1～1 :

100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマー当りの触媒コストが高くなり、実用的でない。

また、(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:100000の範囲が望ましい。

この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマー当りの触媒コストが高くなり、実用的でない。

また、触媒成分(B)としては(B-1)、(B-2)を単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

本発明に用いるプロピレン系重合体の製造における重合用触媒としては、上記(A)成分及び(B)成分に加えて(C)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VII)



〔式中、 R^{16} は炭素数1~10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 v は1~3の整数である〕

で示される化合物が用いられる。

前記一般式(VII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

本発明で使用するプロピレン系重合体の製造においては、上述した（A）成分、（B）成分及び（C）成分を用いて予備接触を行なうこともできる。

予備接触は、（A）成分に、例えば、（B）成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である（B）使用割合の低減等、触媒コストの低減に効果的である。

また、更に、（A）成分と（B-2）成分を接触させることにより、上記効果とともに、分子量の向上効果も見られる。

また、予備接触温度は、通常 -20°C ～ 200°C 、好ましくは -10°C ～ 150°C 、より好ましくは、 0°C ～ 80°C である。

予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

前記（A）触媒成分と（C）触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは $1:1$ ～ $1:10000$ 、より好ましくは $1:5$ ～ $1:2000$ 、更に好ましくは $1:10$ ないし $1:1000$ の範囲が望ましい。

該（C）触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の

無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えば、シリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、ガラスファイバー等が挙げられる。

これらの中では、特に、 SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。

尚、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等を含育してもよい。

一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等のマグネシウム化合物等で代表される一般式 $\text{MgR}^{17}_x\text{X}^{18}_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩等を挙げるることができる。

ここで、 R^{17} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^{18} はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 x は0～2、 y は0～2で、かつ $x+y=2$ である。

各 R^{17} 及び各 X^{18} はそれぞれ同一でもよく、又異なってもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレート等の重合体やスターチ、カーボン等を挙げるることができる。

本発明において用いられる担体としては、 MgCl_2 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などが好ましい。

また、担体の状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～300 μm 、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは20～100 μm である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗

大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。

尚、比表面積及び細孔容積は、例えば、BET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ、第60巻、第309ページ（1983年）参照）。

更に、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常 $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、（A）触媒成分及び（B）触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは（A）触媒成分及び（B）触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば、①（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理した後、不活性溶媒中で（A）成分及び（B）成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と（A）成分及び／又は（B）成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④（A）成分又は（B）成分を担体に担持させた後、（B）成分又は（A）成分と混合する方法、⑤（A）成分と（B）成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥（A）成分と（B）成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法等を用いることができる。

尚、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C)成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

本発明においては、前記(A)、(B)、(C)を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。

弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。

具体的には、周波数が1～1000kHzの超音波、好ましくは10～500kHzの超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、一旦溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

例えば、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体と更に必要により前記(C)成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレン等のオレフィンで常圧～20kg/cm²加えて、-20～200℃で1分～2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

本発明においては、(B-1)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは1:5～1:10000、より好ましくは1:10～1:500とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは1:0.5～1:1000、より好ましくは1:1～1:50とするのが望ましい。

(B)成分として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。

また、(A)成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは1:5～1:10000、より好ましくは1:10～1:500とするのが望ましい。

(B) 成分〔(B-1) 成分又は (B-2) 成分〕と担体との使用割合、又は (A) 成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。

このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ である。

平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200 \mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。

比表面積が $20 \text{m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000 \text{m}^2/\text{g}$ を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。

また、本発明の触媒において、担体 100g 中の遷移金属量は、通常 0.05 から 10g 、特に $0.1 \sim 2 \text{g}$ であることが好ましい。

遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明で用いるプロピレン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合又は共重合させることにより製造される。

この場合、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法等のいずれの方法を用いてもよいが、溶液重合法、塊状重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常 $-100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 130^\circ\text{C}$ である。

また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記 (A) 成分 (モル比) が好ましくは $1 \sim 10^8$ 、特に $100 \sim 10^5$ となることが好ましい。

更に、重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は好ましくは常圧～20MPa（G）、特に好ましくは常圧～10MPa（G）である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、更には水素存在下での重合等がある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。

また、 α -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

又、本発明は、改質ポリプロピレン系重合体を含有する接着剤組成物を提供する。

即ち、本発明の改質ポリプロピレン系重合体は、適当な配合物を付与してホットメルト系接着剤組成物に用いることができる。

この配合物としては、粘着性付与樹脂があり、生松ヤニを原料としたロジン樹脂、松の精油から得られる α -ピネン、 β -ピネンを原料としたテルペン樹脂、石油ナフサ等の熱分解により副産物として生成する不飽和炭化水素を含む留分を重合して樹脂化して得られる石油樹脂、及びそれらの水素添加物等が挙げられる。

粘着性付与樹脂としては、出光石油化学製 アイマーブ P-125、同アイマーブ P-100、同アイマーブ P-90、三井化学製 ハイレッツ T1115、ヤスハラケミカル製 クリアロンK100、エスコン製 エスコレッツ5300、同エスコレッツ2101、荒川化学製 ア

ルコンP100、ハーキュレス (Hercules) 製 Regalrez 1078等を挙げることができる。

本発明では、ベースポリマーとの相溶性を考慮し、水素添加物を用いることが好ましい。

中でも、熱安定性に優れる石油樹脂の水素化物がより好ましい。

また、本発明において、必要に応じて可塑剤、無機フィラー及び酸化防止剤等の各種添加剤等を配合することができる。

可塑剤としては、パラフィン系プロセスオイル、ポリオレフィン系ワックス、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、脂肪酸エステル類、グリコール類、エポキシ系高分子可塑剤、ナフテン系オイル等を例示できる。

無機フィラーとしては、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、等を例示できる。

酸化防止剤としては、トリスノニフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、アデカスタブ1178（旭電化（製））、スタミライザーTNP（住友化学（製））、イルガフオス168（チバ・セペシャルティ・ケミカルズ（製））、SandstabPEPQ（サンド（製））、等のリン系酸化防止剤、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-（3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、スミライザーBHT（住友化学（製））、イルガノックス1010（チバ・セペシャルティ・ケミカルズ（製））等のフェノール系酸化防止剤、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、スミライザーTPL（住友化学（製））、ヨシノックスDLTP（吉富製薬（製））アンチオックスL（日本油脂（製））等のイオウ系酸化防止剤等を例示できる。

本発明のホットメルト接着剤組成物は、改質プロピレン系重合体 20～99 重量%と粘着性付与樹脂 80～1 重量%からなる。

好ましくは、改質プロピレン系重合体 25～95 重量%と粘着性付与樹脂 75～5 質量%からなる。

更に好ましくは、改質プロピレン系重合体 30～85 重量%と粘着性付与樹脂 70～15 重量%からなる。

特に好ましくは、改質プロピレン系重合体 35～75 重量%と粘着性付与樹脂 65～25 重量%からなる。

(ホットメルト接着剤組成物の製造方法)

本発明のホットメルト接着剤組成物は、改質プロピレン系重合体 20～99 重量%と粘着性付与樹脂 80～1 重量%、及び必要に応じて用いられる各種添加剤とをヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドし、単軸又は 2 軸押出機、プラストミルやバンバリーミキサー等により、熔融混練したものである。

必要に応じて用いられる各種添加剤としては、前記の可塑剤、無機フィラー及び酸化防止剤等が挙げられる。

実施例

以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

製造例 1：プロピレン単独重合体の製造

(1) 錯体の合成：

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス
(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの
合成。

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) のリチウム塩の 3.0 g (6.97 ミリモ

ル) をテトラヒドロフラン (THF) 50 mL に溶解し -78°C に冷却した。ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 mL (14.2 ミリモル) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去しエーテル 50 mL を加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88 ミリモル) を得た (収率 84%)。

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に上記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.88 ミリモル) とエーテル 50 mL を入れた。

-78°C に冷却し $n\text{-BuLi}$ ヘキサン溶液 (1.54 モル/リットル) を 7.6 mL (11.7 ミリモル) 加えた後、室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 40 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 3.06 g (5.07 ミリモル) を得た (収率 73%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, THF-d_8) による測定の結果は、
: δ 0.04 (s, 18 H, トリメチルシリル), 0.48 (s, 12 H, ジメチルシリレン), 1.10 (t, 6 H, メチル), 2.59 (s, 4 H, メチレン), 3.38 (q, 4 H, メチレン), 6.2–7.7 (m, 8 H, Ar-H) であった。

窒素気流下で上記で得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶解した。 -78°C に冷却し、ここへ予め -78°C に冷却した四塩化ジルコニウム 1.2 g (5.1 ミリモル) のトルエン (20 mL) 懸濁液を滴下した。

滴下後、室温で6時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。

得られた残渣をジクロロメタンより再結晶化することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを0.9 g (1.33ミリモル) を得た (収率26%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) による測定の結果は、
: δ 0.0 (s, 18H, トリメチルシリル), 1.02, 1.12 (s, 12H, ジメチルシリレン), 2.51 (dd, 4H, メチレン), 7.1-7.6 (m, 8H, Ar-H) であった。

(2) プロピレンの重合:

加熱乾燥した内容積10Lのステンレス鋼製オートクレーブに、ヘプタン5L、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、メチルアニリニウムテトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート10マイクロモルと、更に上記(1)で調製した遷移金属化合物錯体の(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの5マイクロモルを投入した。

次に、水素を0.03 MPa 導入し、攪拌しながら温度を80℃に昇温し、全圧で0.8 MPa までプロピレンガスを導入した。

重合反応中、圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスを供給して20分間重合し、20分経過後に内容物を取り出し、減圧下で乾燥することによってポリプロピレン1500 gを得た。

製造例2:

製造例1の(2) プロピレンの重合において、メチルアニリニウムテトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート10マイクロモルの代わりに、メチルアルモキサン(MAO、アルベマール社製)のトルエンスラリー (2モル/L) の2.5 mLを使用し、重合温度を60℃、重合時間を60分

とし、水素を0.03MPaの圧力になるように導入した以外は製造例1と同様にしてプロピレンの重合を行った。

重合反応終了後に内容物を取り出し、減圧下で乾燥することによってポリプロピレン1200gを得た。

製造例3：

製造例1の(2)プロピレンの重合において、水素量を0.05MPaとした以外は、製造例1と同様にしてプロピレンの重合を行った。

重合反応終了後に内容物を取り出し、減圧下で乾燥することによってポリプロピレンを得た。

製造例4：

製造例2プロピレンの重合において、水素量を0.6MPaとした以外は、製造例2と同様にしてプロピレンの重合を行った。

重合反応終了後に内容物を取り出し、減圧下で乾燥することによってポリプロピレンを得た。

製造例1～4で得たプロピレン単独重合体の樹脂特性の評価結果は、次の第1表に示すとおりであった。

第1表：プロピレン単独重合体の評価結果

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
極限粘度 $[\eta]$ dL/g	0.43	1.9	0.39	0.17
mmmm分率 モル%	42	46	45	44
異常挿入分率 2.1挿入/1.3挿入	0/0	0/0	0/0	0/0
rrrr/(1-mmmm) モル%	0.04	0.04	0.04	0.04
分子量分布 (Mw/Mn)	2.2	2.1	2.0	2.0
rmrm分率 モル%	3.0	2.9	3.0	3.0
mmrr/(mr) ²	1.2	1.3	1.2	1.3
融解吸熱量(ΔH) J/モル	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
溶出成分量(W25) Wt%	92	90	93	94

n. d. : 観測されない。

実施例1：プロピレン単独重合体の改質

1リットルのジムロート管付きのナスフラスコに、製造例1で得られたプロピレン単独重合体5.0g及びトリクロロベンゼン300mLを投入し、120℃で1時間攪拌した。

その後、有機過酸化物2,5-ジメチルー2,5ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシノー3(日本油脂社製「パーヘキシン25B」)0.01g及び無水マレイン酸0.1gを投入し、180℃で30分間加熱攪拌した。

加熱終了後、室温になるまで放置した後、メタノール2Lに投入し、沈殿物をろ別、乾燥することにより、改質プロピレン単独重合体を得た。

実施例2：改質プロピレン単独重合体ペレットの製造

製造例2で得たプロピレン単独重合体のブロックを予め5mm角以内の

大きさに鋏でカットしておき、このプロピレン単独重合体の500gを、無水マレイン酸1.5g、及び有機過酸化物2,5-ジメチルー2,5ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシノー3(日本油脂社製「パーヘキシン25B」)0.1gと室温でよく混合し、二軸押出機(東洋精機製作所製、ラボプラストミル2D25W型)を用いて、樹脂温度180℃で造粒し、ポリプロピレンペレットを得た。

実施例3：改質プロピレン単独重合体ペレットの製造

実施例2において、無水マレイン酸を5gとし、パーヘキシン25Bを0.2gに変更し、スチレンを5g加えた以外は同様にして、ポリプロピレンペレットを得た。

実施例4：

製造例2で得たプロピレン単独重合体2kgを、無水マレイン酸40g、及び α , α' ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン(日本油脂社製「パーブチルP」)8gのブレンド物を20mmの二軸押出機(東洋精機製作所製、ラボプラストミル2D25W型)を用い、樹脂温度230℃で熔融混練し、混練物を得た。

実施例5：

α , α' ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン(日本油脂社製「パーブチルP」)を16gとした以外は、実施例4と同様にして熔融混練物した。

実施例1～5で得た改質処理したプロピレン単独重合体、そのペレット及び熔融混練物を、下記の方法でぬれ張力試験(表面張力の測定)と酸変性量の測定に供した。

その結果を第2表に示す。

比較例1：

製造例2で得たプロピレン重合体を使用して、これをそのままシート状

にプレス成形してポリプロピレン成形品とした。

この改質処理しないポリプロピレン成形品を同様にぬれ張力試験に供した。

その結果を第2表に示す。

実施例6：プロピレン単独重合体の改質

製造例2で得られたプロピレン単独重合体150gを1リットル攪拌翼付セパラブル三口フラスコにいれ、160℃に昇温した後、過酸化ジターブチル1.88ml、無水マレイン酸4.0gを添加した。

約30分攪拌後、ステンレスバットに投入し、放冷後、改質プロピレン単独重合体を得た。

実施例7：プロピレン単独重合体の改質

無水マレイン酸4.0gをアクリル酸15.0gに変更した以外は、実施例6と同様にして改質プロピレン単独重合体を得た。

実施例6～7で得た改質処理したプロピレン単独重合体を、下記の方法でぬれ張力試験（表面張力の測定）、酸変性量の測定及び接着性試験評価に供した。

その結果を第3表に示す。

比較例2：

製造例3で得られたプロピレン重合体を使用して、同様にぬれ張力試験（表面張力の測定）、酸変性量の測定及び接着性試験評価に供した。

その結果を第3表に示す。

<酸変性量の測定>

酸変性量の求め方は、変性する前のポリプロピレンと有機酸のブレンド物を0.1mmのスペーサーを用いてプレスし、IRを測定し、特徴的なカルボニル（ $1600 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ ）の吸収量と有機酸の仕込量から検量線を作成し、酸変性体のプレス板のIR測定を行い、変性率を決定

した。

I R 測定機器：日本分光株式会社製 FT / I R - 5 3 0 0

<ぬれ張力試験>

プラスチックフィルム表面の、インク、コーティング、又は接着剤などを保持する能力の尺度となるぬれ張力を評価した。

プラスチックフィルム表面のぬれ張力が増加すると、インク、コーティング、あるいは接着剤などの保持能力が向上することが経験的に知られている。

評価は、J I S K 6 7 6 8 に規定されている「プラスチックフィルム及びシートーぬれ張力試験方法」に従い実施した。

改質プロピレン重合体をテフロンシートで挟み、0.3 mm のスペーサーを用いて 230℃ でプレスして、評価用フィルムを作成した。

フィルムは室温で 8 時間以上放置した。

試験用混合液として、和光純薬工業（株）製のぬれ張力試験用混合液を用い、綿棒に混合液を含ませてフィルムに塗布し、2 秒経過した時点で液膜が破れを生じないで、元の状態を維持しているときを「ぬれている」と判定した。

表面張力が小さい試験用混合液から順次試験を行ない、「ぬれている」と判定された最大の混合液の表面張力をフィルムのぬれ張力とした。

<接着性試験評価>

接着性試験評価は、はく離接着強さ試験方法（J I S K 6 8 5 4）に準拠して実施した。

前記で得た改質プロピレン重合体をガラス製サンプル管に入れ、200℃ のオイルバスで加熱して溶解させた。

この重合体を幅 25 mm、長さ 150 mm、厚さ 0.5 mm の短冊型アルミ板の下端から 100 mm にガラス棒で均一に塗布した。

同型のアルミ板を上から重ねて、直ちに200℃の熱プレス機を用いて、5 MPaの圧力で3分間圧着した。

この試験片を室温で8時間以上放置した後、T形剥離試験を行なった。

測定には、島津製作所製オートグラフDCS-2000を用いて、引張速度100 mm/分での最大点荷重を接着強度とした。

又、以下の基準で、試験後の引き剥がし面の状態観察を行なった。

◎：引き剥がし不能

○：接着面の80%以上が材料破壊により剥離した。

△：接着面の80%未満が材料破壊した。

×：界面により剥離した（材料破壊がなく、塗布サンプルは塗布面の全てに残存した）

第2表：酸変性体の各種性状の測定結果

	酸変性率 重量%	表面張力 mN/m	$[\eta]$ dL/g	M _w /M _n
実施例1	0.5	31	0.32	2.0
実施例2	0.2	31	1.30	2.1
実施例3	0.8	31	0.78	2.0
実施例4	0.8	31	0.56	2.0
実施例5	0.8	31	0.58	1.9
比較例	0	30未満	1.9	2.1

第3表：ぬれ性試験、酸変性率及び接着性試験の測定結果

	実施例 6	実施例 7	比較例 2
有機酸	無水マレイン酸	アクリル酸	—
表面張力 (mN/m)	33	33	30未満
酸変性率 (重量%)	1.37	6.4	0
接着性試験評価 状態観察	○	○	△
接着性試験評価 接着強度 (kN/m)	0.31	1.74	0.15

各実施例の改質プロピレン系重合体は、第2表及び第3表に示すように、表面張力が向上している。

また、第3表の接着性試験評価の結果から、変性することにより接着強度が向上していることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、特定の性状を有するプロピレン系重合体を改質処理することにより、ポリオレフィン等に高接着性、高強度、軟質性等を付与することができ、高接着性を有するシーラントや、無機フィラー等との相溶特性を向上させたポリオレフィンを与える改質剤等として有用な改質プロピレン系重合体を提供することができる。

特に本改質プロピレン系重合体は、金属、紙等への接着剤として有効に利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. (a) $m m m m = 20 \sim 60$ モル%、(b) $[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$ 、(c) $r m r m > 2.5$ モル%、(d) $m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$ 、及び (e) 昇温クロマトグラフィーにおける 25°C 以下で溶出する成分量 (W_{25}) が $20 \sim 100$ 重量%であるプロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と有機酸により改質処理することを特徴とする改質プロピレン単独重合体の製造方法。

2. プロピレン単独重合体が、更に、(f) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 5 以下、及び/又は (g) テトラリン溶媒中 135°C にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 デシリットル/g 以上の条件を満たす請求項 1 記載の改質プロピレン単独重合体の製造方法。

3. (h) ^{13}C -NMR 測定による立体規則性指標 (P) が $55 \sim 90$ モル%であるプロピレン系共重合体を、ラジカル開始剤と有機酸により改質処理することを特徴とする改質プロピレン系共重合体の製造方法。

4. プロピレン系共重合体が、更に、(i) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 5 以下、及び/又は (j) テトラリン溶媒中 135°C にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 デシリットル/g 以上の条件を満たす上記 3 記載の改質プロピレン系共重合体の製造方法。

5. 改質処理を有機溶媒中で行う上記 1 又は 3 に記載の改質プロピレン単

独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

6. 改質処理を熔融状態で行う上記 1 又は 3 に記載の改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

7. ラジカル開始剤として過酸化物を、有機酸として無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸アルキルエステルのいずれかを用いる上記 1 又は 3 に記載の改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

8. スチレン系化合物の共存下に改質処理する上記 1 又は 3 に記載の改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

9. 上記 1 に記載の製造方法で得られたことを特徴とする改質プロピレン単独重合体。

10. 上記 3 に記載の製造方法で得られたことを特徴とする改質プロピレン系共重合体。

11. 上記 9 に記載の改質プロピレン単独重合体を含有する接着剤組成物。

12. 改質プロピレン単独重合体 20～99 重量%と粘着性付与樹脂 80～1 重量%からなる上記 11 に記載のホットメルト接着剤組成物。

13. 上記 10 に記載の改質プロピレン系共重合体を含有する接着剤組成物。

14. 改質プロピレン系共重合体20～99重量%と粘着性付与樹脂80～1重量%からなる上記13に記載のホットメルト接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/46, C08F255/02, C09J123/26, C09J151/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/00-8/50, C08F255/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-168206 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 22 July, 1991 (22.07.91), Claims; page 2, upper left column, to lower left column (Family: none)	1-14
A	JP 10-1513 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 59-217709 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 07 December, 1984 (07.12.84), Claims (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 July, 2003 (14.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04631

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-50007 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 April, 1980 (11.04.80), Claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/46, C08F255/02, C09J123/26, C09J151/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00-8/50, C08F255/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-168206 A (出光石油化学株式会社) 1991. 07. 22、特許請求の範囲、第2頁左上欄～左下欄 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 10-1513 A (三井東圧化学株式会社) 1998. 01. 06、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 59-217709 A (三井石油化学株式会社) 1984. 12. 07、特許請求の範囲	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 07. 03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8 2 1 5

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリーなし) JP 55-50007 A (出光興産株式会社) 1980. 04. 11、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.